

PAT-NO: JP403142281A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03142281 A

TITLE: INFORMATION RECORDING MEDIUM AND RECORDING
METHOD THEREOF

PUBN-DATE: June 18, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOBAYASHI, TAKASHI

TAKAZAWA, AKIHIRO

INAGAKI, YOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI PHOTO FILM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01282631

APPL-DATE: October 30, 1989

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

US-CL-CURRENT: 428/332, 428/457 , 552/301

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase reflective to laser beams, and to improve durability and light resistance by using the mixture of a specific cyanine dyestuff and a diimonium compound as a dyestuff in a recording layer containing the dyestuff capable of recording or regenerating information by laser beams.

CONSTITUTION: The mixture of a cyanine group dyestuff shown in formula I and a diimonium compound shown in formula II is employed as the dyestuff of a recording layer. In formula I, R₁ and R₂ represent a 1-3C

alkyl group independently, R³ a 1-4C alkyl group, a 1-4C alkoxy alkyl group of a 1-4C fluorinated alkyl group, and X¹ an anion. In formula

II, R represents the 1-4C alkyl group and X² the anion.

Accordingly,

reflectivity is increased against laser beams having the wavelength of 780nm

used most generally for regenerating information, and both durability and light

resistance are improved.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-142281

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月18日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24A 8120-5D
8910-2H B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体及びその記録方法

⑯ 特 願 平1-282631

⑰ 出 願 平1(1989)10月30日

⑱ 発 明 者 小 林 孝 史 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内⑲ 発 明 者 高 沢 明 弘 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内⑳ 発 明 者 稲 垣 由 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

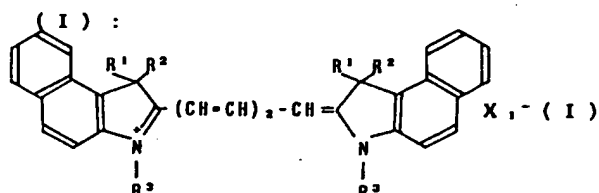
明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体及びその記録方法

2. 特許請求の範囲

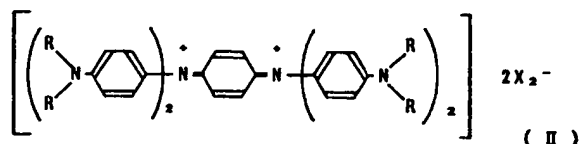
1. 円盤状基板に、レーザ光により情報の記録又は再生が可能な色素を含む記録層が設けられた情報記録媒体であって、該色素が、下記一般式



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基を表わし、R³は、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1～4のフッ化アルキル基を表わし、X₁⁻はアニオンを表わす。)

で表わされるシアニン系色素と、

下記一般式(II) :



(式中、Rは、炭素原子数1～4のアルキル基を表わし、X₂⁻はアニオンを表わす。)

で表わされるジインモニウム系化合物との混合物であることを特徴とする情報記録媒体。

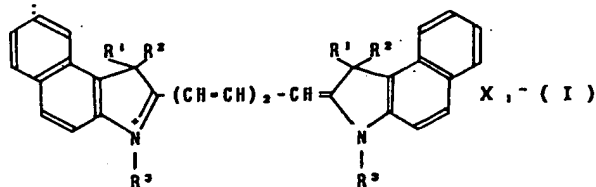
2. 該記録層の上に、更に金属からなる反射層とその上の保護層とが設けられていることを特徴とする請求項1記載の情報記録媒体。

3. 該基板に深さが700～1100Åで幅が0.4～0.6μmのグループが設けられており、該記録層の該グループ上での層厚が1100～1600Åであり、そして該反射層の層厚が700Å以上であることを特徴とする請求項2記載の情報記録媒体。

4. 該基板に深さが700～1100Åで幅が0.4～0.6μmのグループが設けられており、該記録層の該グループ上での層厚が1100

～1600Åであり、該反射層の層厚が700Å以上であり、そして該保護層がUV硬化性樹脂であってその層厚が1～20μmであることを特徴とする請求項2記載の情報記録媒体。

5. 円盤状基板上に、レーザー光により情報の記録又は再生が可能な色素を含む記録層が設けられ、該記録層の上に金属からなる反射層が設けられ、更に該反射層の上の保護層が設けられた情報記録媒体であって、該色素が、下記一般式(I)



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基を表わし、R³は、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1～4のフッ化アルキル基を表わし、X₁⁻はアニオンを表わす。)

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームを用いての情報の記録(書き込み)および/または再生(読み取り)が可能な情報記録媒体、特に、感度が高く、しかも優れた耐光性を有する情報記録媒体、及びその記録方法に関するものである。

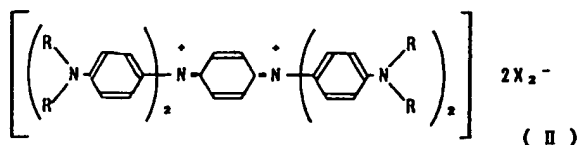
[発明の技術的背景]

近年において、レーザー光等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は光ディスクと称され、ビデオ・ディスク、オーディオ・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリなどとして使用されている。

光ディスクは基本構造として、ガラス、合成樹脂などからなる円盤状の基板と、この上に設けられたBi、Sn、In、Te等の金属または半金属、またはシアニン系、金属錯体系、キノン系等の色素からなる記録層とを有する。なお、記録層が設けられる側の基板表面には通常、基板の平面性の改善、記録層との接着力の向上あるいは光

で表わされるシアニン系色素と、

下記一般式(II)：



(式中、Rは、炭素原子数1～4のアルキル基を表わし、X₂⁻はアニオンを表わす。)

で表わされるジインモニウム系化合物との混合物であり、該基板に深さが700～1100Åで幅が0.4～0.6μmのグループが設けられており、該記録層の該グループ上での層厚が1100～1600Åであり、該反射層の層厚が700Å以上であり、そして該保護層がUV硬化性樹脂であってその層厚が1～20μmである情報記録媒体のグループに、レーザー光により情報をビット記録することを特徴とする情報記録媒体の記録方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の分野]

ディスクの感度の向上などの点から、高分子物質からなる中間層が設けられることが多い。

また、情報記録媒体の耐久性を向上させる目的で、記録層上に保護層を設けたり、あるいはディスク構造として、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一枚の基板上に記録層を設け、この二枚の基板を、記録層が内側に位置し、かつ空間を形成するようにリング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合してなるエアースンドイッチ構造が提案されている。このような保護層が設けられた光ディスクやエアースンドイッチ構造を有する光ディスクでは、記録層は直接外気に接することがなく、情報の記録、再生は基板を透過するレーザー光で行なわれるために、記録層が物理的または化学的な損傷を受けたり、あるいはその表面に塵埃が付着して情報の記録、再生の障害となることがないとの利点がある。

そして、光ディスクへの情報の記録および光ディスクからの情報の再生は通常下記の方法により行なわれる。

情報の記録はレーザービームをこの光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の照射部分はその光を吸収して局部的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化(たとえば、ビットの生成)が生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。情報の再生もまた、レーザービームを光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が再生される。

このような情報記録媒体の記録層を形成する記録材料として上記のように金属類や色素等が知られている。色素を用いた情報記録媒体は、金属等の記録材料に比べて高感度であるなど記録媒体自体の特性において長所を有する他に、記録層を塗布法により簡単に形成することができるという製造上の大きな利点を有している。しかしながら、色素からなる記録層は、一般に反射率が低い、あるいは高いC/Nが得られ難いとの欠点がある。

色素からなる記録層への情報の記録は、該色素

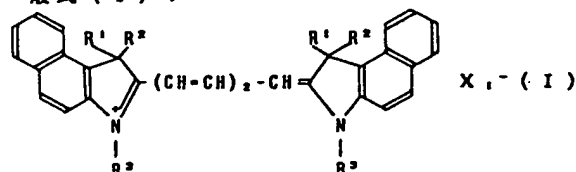
化合物であり、上記公報に記載の情報記録媒体は耐久性や耐光性が十分満足できるものではない。

【発明の目的】

本発明は、基板上に色素を含む記録層が設けられ、情報の再生のために最も一般的に使用されている780nmの波長のレーザー光に対して反射率が高く、しかも耐久性及び耐光性が優れているため長期間高い反射率が低下し難く、塗布により色素含有記録層を容易に形成することができる情報記録媒体、及びその記録方法を提供することを目的とする。

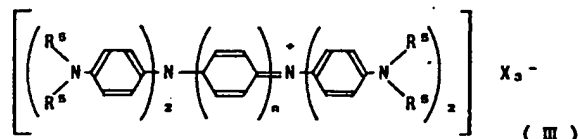
【発明の要旨】

本発明は、円盤状基板上に、レーザー光により情報の記録又は再生が可能な色素を含む記録層が設けられた情報記録媒体において、該色素が、下記一般式(I)：



記録層にビットを形成することにより行なわれる。上記記録層のための色素として種々の化合物が提案されているが、一般に色素の溶剤への溶解度が小さく、そのために記録層形成用塗布液の調製及び塗布が困難であるとか、耐久性や耐光性が十分満足できないという問題点がある。

例えば、特開昭64-40390号公報には、前記一般式(I)で表わされるシアニン色素のうちの一部の化合物と下記一般式(III)：



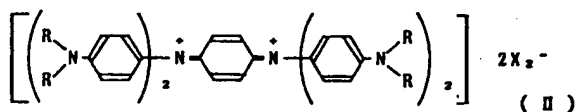
(式中、R⁵は水素原子又はアルキル基であり、nは1～4の整数であり、X₂⁻はアニオンである)

で表わされる化合物とを含む光情報記録媒体が開示されている。上記一般式(III)で表わされる化合物は、本発明で使用される上記一般式(II)で表わされるジインモニウム系化合物とは異なる化

(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシアルキル基又は炭素原子数1～4のフッ化アルキル基を表わし、X₁⁻はアニオンを表わす。)

で表わされるシアニン系色素と、

下記一般式(II)：



(式中、Rは、炭素原子数1～4のアルキル基を表わし、X₂⁻はアニオンを表わす。)

で表わされるジインモニウム系化合物との混合物であることを特徴とする情報記録媒体にある。

また、本発明は、上記本発明の情報記録媒体のグループに、レーザー光により情報をビット記録することの特徴とする情報記録媒体の記録方法にある。

上記本発明の情報記録媒体及びその記録方法の好ましい態様は以下のとおりである。

1) 上記シアニン系色素が、一般式(I)における R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基又はプロピル基である一般式(I)で表わされる色素であることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

2) 上記シアニン系色素が、一般式(I)における R^2 が、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基又は2,2,3,3-テトラフロロプロピル基である一般式(I)で表わされる色素であることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

3) 上記シアニン系色素が、一般式(I)における X_1^- が、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_2O_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 HSO_4^- 、 $CH_3\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 又はニッケルキレート錯体アニオンである一般式(I)で表わされる色素であることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

4) 上記シアニン系色素と上記ジインモニウム

系化合物との割合が、シアニン系色素/ジインモニウム系化合物=100/0.01~100/99の重量比の範囲内であることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

5) 上記基板に、深さ700~1100Åで幅0.4~0.6μmのグループが設けられていることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

6) 上記記録層の上記基板に設けられたグループ上での層厚が、1100~1600Åの範囲にあることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

7) 上記記録層の上に更に金属からなる反射層が設けられていることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

8) 上記反射層が、Au、Ag、Cu、Pt、Cr、Ti、Alおよびステンレスからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属または合金からなる反射層であることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

9) 上記反射層の層厚が、700Å以上、好ましくは700~2000Åの範囲であることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

10) 上記反射層の上に保護層が設けられていることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

11) 上記保護層が、UV硬化性樹脂であり、その層厚が1~20μmであることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

12) 上記基板の材料が、ポリカーボネート、ポリオレフィンまたはセルキャストポリメチルメタクリレートであることを特徴とする上記情報記録媒体及びその記録方法。

[発明の詳細な記述]

本発明の情報記録媒体は、円盤状基板上に、特定のシアニン系色素と特定のジインモニウム系化合物との混合物を含む記録層が設けられた基本構成を有する。

上記基板はプラスチックから作られた基板であることが好ましく、このプラスチックとしては従

来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱い性、経時安定性および製造コストなどの点から、基板材料の例としては、セルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；ポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルを挙げることができる。好ましくは、ポリカーボネート、ポリオレフィンおよびセルキャストポリメチルメタクリレートを挙げることができる。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上、基板の耐溶剤性の改善および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールア

クリルアミド、スチレン・スルホン酸共重合体、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤などの有機物質；および無機酸化物（ SiO_2 、 Al_2O_3 等）、無機フッ化物（ MgF_2 ）などの無機物質を挙げることができる。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に $0.005 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

また、基板（または下塗層）上には、トラッキ

および／またはプレビットが設けられてもよい。

上記基板に設けられるグループ（溝）は、 $700 \sim 1100 \text{\AA}$ の深さ及び $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の幅を有するものであることが好ましい。

基板（またはプレグループ層等）上には、レーザ光により情報の記録（書き込み）または再生（読み取り）が可能な色素を含む記録層が設けられる。本発明においては、特に記録層の色素に特徴を有する。

即ち、本発明における記録層の色素は、前記一般式（I）で表わされるシアニン系色素と前記一般式（II）で表わされるジインモニウム系化合物との混合物である。

まず、前記一般式（I）で表わされるシアニン系色素について説明する。


一般式（I）において、 R^1 又は R^2 で表わされる炭素原子数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などを挙げることができる。

また、 R^2 で表わされる炭素原子数1～4のアル

キル基またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、プレグループ層および／またはプレビット層が設けられてもよい。プレグループ層等の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することによりプレグループ層の設けられた基板が得られる。プレグループ層の層厚は一般に $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.07 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。基板材料がプラスチックの場合は、射出成形あるいは押出成形などにより直接基板にプレグループお

ルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基などを挙げることができ、炭素原子数1～4のアルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、エトキシエチル基などを挙げることができ、炭素原子数1～4のフッ化アルキル基としては、例えば、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル基などを挙げることができる。

更に、 X^+ としては、 Ca^{2+} 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 CH_3SO_4^- 、 CF_3CO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 HSO_4^- 、 CF_3SO_2^- 、 CH_2 -- SO_2^- 、ニッケルキレート錯体アニオンのような金属錯体アニオンなどを例示することができる。

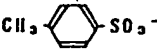
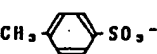
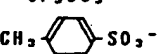
更に本発明における色素は、有機溶媒に対する溶解度が高く、記録層（色素含有層）形成用塗布液を調製する際に色素が十分に溶解した均一な塗布液を容易に調製することができ、従って塗布液の基板への塗布性能が向上しているの、表面が平滑で微細な凹凸も実質的に観察されない優れた記録層（色素含有層）を容易に形成することがで

きるという顕著に優れた効果をも奏するものである。

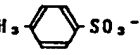
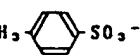
以下に、本発明における一般式(I)で表わされる色素の具体例を第1表に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。なお、第1表において、各記号は一般式(I)における記号を意味する。

以下余白

第 1 表

No.	R ¹	R ²	R ³	X ₁ ⁻
I-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻
I-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	PF ₆ ⁻
I-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
I-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ -  SO ₃ ⁻
I-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	I ⁻
I-6	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻
I-7	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	PF ₆ ⁻
I-8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CF ₃ SO ₃ ⁻
I-9	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ -  SO ₃ ⁻
I-10	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻
I-11	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	PF ₆ ⁻
I-12	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CF ₃ SO ₃ ⁻
I-13	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃ -  SO ₃ ⁻
I-14	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	I ⁻
I-15	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻

第 1 表 (つづき)

No.	R ¹	R ²	R ³	X ₁ ⁻
I-16	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-17	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CF ₃ SO ₃ ⁻
I-18	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃ -  SO ₃ ⁻
I-19	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	I ⁻
I-20	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
I-21	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-22	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CF ₃ SO ₃ ⁻
I-23	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₃ -  SO ₃ ⁻
I-24	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	I ⁻
I-25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	X-1
I-26	CH ₃	CH ₃	CH ₃	X-2
I-27	CH ₃	CH ₃	CH ₃	X-3
I-28	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	X-2
I-29	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	X-4
I-30	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	ClO ₄ ⁻

第 1 表 (つづき)

No.	R ¹	R ²	R ³	X ₁ ⁻
I-31	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	PF ₆ ⁻
I-32	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻
I-33	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	PF ₆ ⁻
I-34	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	X-1
I-35	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻
I-36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	ClO ₄ ⁻
I-37	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	PF ₆ ⁻
I-38	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
I-39	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-40	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	ClO ₄ ⁻
I-41	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	PF ₆ ⁻
I-42	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
I-43	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-44	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻
I-45	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	PF ₆ ⁻

第1表(つづき)

No.	R ¹	R ²	R ³	X ₁ ⁻
I-46	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
I-47	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-48	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻
I-49	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	PF ₆ ⁻
I-50	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
I-51	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-52	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	ClO ₄ ⁻
I-53	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	PF ₆ ⁻
I-54	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
I-55	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	PF ₆ ⁻
I-56	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	X-1
I-57	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	X-1
I-58	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	X-1
I-59	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	X-1
I-60	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	X-1

以下に、前記例示した一般式(I)で表わされるシアニン系色素の合成法を、いくつかの合成例により説明する。なお、下記合成例における色素番号は第1表中の色素の番号を意味する。

合成例1: 色素I-1の合成

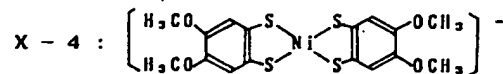
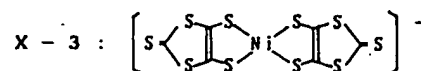
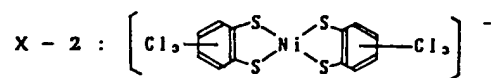
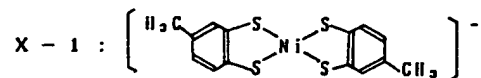
1, 2, 3, 3-テトラメチルベンゾ[e]インドリニウムバタトルエンスルホネート25gに、メタノール60mL、トリエチルアミン22mL、1, 5-ジフェニル-1, 5-ジアザ-1, 3-ペンタジエン塩酸塩8.2g、及び無水酢酸6.6mLをこの順序で加え、30分間加熱還流した。反応混合物を氷水0.7Lに添加し、生じた固体を濾取し、水洗した。この固体をメタノール0.6Lに溶解し、少量の不溶物を濾過して除いた後、過塩素酸の60%水溶液5mLを加えた。生じた結晶を濾取し、メタノールで洗浄し乾燥して色素I-1を得た。

収量11g。融点250~252℃。

合成例2: 色素I-2の合成

合成例1において、過塩素酸の水溶液の代わり

第1表において、記号は下記のものを示す。



前記一般式(I)で表わされるシアニン系色素は、常法に従って合成することができる。例えばThe Chemistry of Heterocyclic Compounds シリーズの Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley & Sons, New York, London (1964年発行)に記載された方法又はそこに引用された文献、或るいは特開昭60-118749号公報に記載された方法を参考にして合成することができる。

に、ヘキサフルオロリン酸(HPF₆)の60%水溶液6.6mLを加えた他は同様にして、色素I-2の結晶を得た。

収量11.6g。融点276~278℃。

合成例3: 色素I-15の合成

1-ブチル-2, 3, 3-トリメチルベンゾ[e]インドリニウムヨウ化物20gに、メタノール60mL、トリエチルアミン18mL、1, 5-ジフェニル-1, 5-ジアザ-1, 3-ペンタジエン塩酸塩6.6g、及び無水酢酸5.2mLをこの順序で加え、30分間加熱還流した。反応混合物を氷水1Lに添加し、生じた固体を濾取した。この固体をメタノール400mLに添加し、温めて溶かした後、過塩素酸の60%水溶液16.8mLを加えた。生じた結晶を濾取し、メタノール600mLから再結晶して色素I-15を得た。

収量9.2g。融点176~177℃。

合成例4: 色素I-16の合成

合成例3において、過塩素酸の水溶液の代わり

第 2 表

No.	R	X ₂ ⁻
Q-1	C ₂ H ₅	AsF ₆ ⁻
Q-2	CH ₃	AsF ₆ ⁻
Q-3	C ₂ H ₅	SbF ₆ ⁻
Q-4	CH ₃	SbF ₆ ⁻
Q-5	C ₂ H ₅	BF ₄ ⁻
Q-6	C ₃ H ₇	AsF ₆ ⁻
Q-7	C ₃ H ₇	SbF ₆ ⁻
Q-8	C ₄ H ₉	AsF ₆ ⁻
Q-9	C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻
Q-10	C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
Q-11	C ₄ H ₉	BF ₄ ⁻

本発明において、色素混合物中の、前記シアニン系色素と前記ジインモニウム系化合物との割合が、シアニン系色素／ジインモニウム系化合物＝100／0.01～100／99の重量比の範囲

に、ヘキサフルオロリン酸の60%水溶液22mlを加え、生じた結晶を遠心し、メタノールで洗浄後乾燥して、色素I-16の結晶を得た。収量6.6g。融点229～230.5℃。

次に、前記一般式(Ⅱ)で表わされるジインモニウム系化合物について説明する。

一般式(Ⅱ)において、Rで表わされる炭素原子数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基などを挙げることができる。

また、X₂⁻で表わされるアニオンとしては、ヘキサフルオロ砒酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、フッ化ホウ素酸イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、過沃素酸イオンなどを挙げることができる。

本発明における一般式(Ⅱ)で表わされるジインモニウム系化合物の具体例を第2表に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。なお、第2表において、各記号は一般式(Ⅱ)における記号を意味する。

内にあることが好ましい。特に好ましくは、シアニン系色素／ジインモニウム系化合物＝100／1～100／50の重量比の範囲内である。ジインモニウム系化合物が、上記範囲より少ない場合は、耐光性、再生劣化耐性が充分でなく、上記範囲を超える場合は記録層の反射率が低下し好ましくない。

記録層の形成は、上記色素、さらに所望により結合剤を溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

上記色素塗布液調製用の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、シクロロメタン、1,2-シクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール、ジメ

チルホルムアミドなどのアミド、2,2,3,3-テトラフロロ-1-プロパノール等フッ素系溶剤などを挙げることができる。なお、これらの非炭化水素系有機溶剤は、50容積%以内である限り、脂肪族炭化水素溶剤、脂環族炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤などの炭化水素系溶媒を含んでいてもよい。

塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

結合剤を使用する場合に結合剤としては、例えばゼラチン、ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリオレ

フィン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。色素の良好な配向状態を形成するためには、スピンコート法を用いることが好ましい。さらにスピンコート時に、スピナーの回転数を500～5000r.p.m.の範囲にて、そして乾燥時間を1～60秒の範囲にて行なうことが上記色素の良好な配向を促進させる上で好ましい。

記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤に対する色素の比率は一般に0.01～99%（重量比）の範囲にあり、好ましくは1.0～95%（重量比）の範囲にある。

色素記録層の層厚は、前記基板に設けられたグループ上での層厚で表わして、一般には1100

Au、Ag、Cu、Pt、Al、Cr、Niおよびステンレス鋼が特に好ましい。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。

反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は特に700Å以上、更に特に700～2000Åの範囲であることが好ましい。

そして該反射層の上には、記録層および情報記録媒体全体を物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けてもよい。また、この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める効果も有する。

保護層に用いられる材料の例としては、無機物質としては、SiO、SiO₂、Si₃N₄、MgF₂、SnO₂などを挙げることができる。また、有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができ、好ましくはUV硬化性樹脂である。本発明において

～1600Å、好ましくは、1200～1500Åの範囲である。

本発明の情報記録媒体において上記記録層の上に金属からなる反射層を設けてもよい。反射層を設けることにより、反射率の向上の効果、情報の再生時におけるS/Nの向上および記録時における感度の向上の効果も得ることができる。

反射層の材料としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。さらにステンレス鋼などの合金であってもよい。本発明では、温度400Kにおける熱伝導率が高い、少なくとも10w/m・k以上の金属からなる反射層が設けられることが好ましい。これにより、色素記録層にレーザー光を照射した際の熱を反射層に急速に伝導することができる。これらの中でも

は、上記物質を塗布により設けた場合に顕著な効果を得ることができる。特に上記有機物質を塗布により設けた場合に有効である。

すなわち、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。UV硬化性樹脂としては、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートのオリゴマー類、（メタ）アクリル酸エステル等のモノマー類等さらに光重合開始剤等の通常のUV硬化性樹脂を使用することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。本発明では、UV硬化性樹脂を用いることが好ましい。

保護層の層厚は一般には0.1～100 μm 、特に好ましくは1～20 μm の範囲にある。

上記以外にも、保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を介して色素記録層の上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。

以下余白

DCスパッタリングして膜厚が1300 \AA の反射層を形成した。

上記反射層上に、保護層としてUV硬化性樹脂(スリーボンド社製、商品名:3070)をスピコート法により回転数1500r.p.m.の速度で塗布した後、高圧水銀灯にて紫外線を照射して硬化させ、層厚3 μm の保護層を形成した。

このようにして、基板、記録層、反射層及び保護層からなる情報記録媒体を製造した。

得られた情報記録媒体について、下記の評価方法に従って、11T変調度、反射率、耐久性、及び耐光性を評価した。それらの結果を第3表に示す。

なお、記録済の情報記録媒体の記録部において、記録層はレーザー光の吸収による発熱のため変形が生じていたが除去はされていなかった。すなわち、反射層と記録層との界面に、記録層のへこみによる空間が存在することが確認された。また、記録層と基板との界面において、基板材料、または基板材料と記録層との熔融混合物と考えら

以下に、本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

[実施例1]

前記の一般式(I)で表わされるシアニン系色素(1-1)の1.7gと、前記の一般式(II)で表わされるジインモニウム系化合物(Q-10)の0.17gとの混合物を、2,2,3,3-テトラフロロ-1-プロパノール100mlに溶解して記録層塗布液を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のポリカーボネート基板(外径:120mm、内径:15mm、厚さ:1.2mm、トラックピッチ:1.6 μm 、グルーブの深さ:900 \AA 、グルーブ幅:0.5 μm)上に、上記塗布液をスピコート法により回転数1000r.p.m.の速度で塗布し、回転数1000r.p.m.で30秒間乾燥して、グルーブ上での膜厚が1300 \AA の記録層を形成した。

上記のようにして形成した記録層上に、Auを

れるふくらみが、記録層側へ凸状に入り込んでいることが確認された。また、反射層には、変形等の変化は何等認められなかった。これらの記録層の変形と記録層そのものの光学的性質の変化(分解等による光学定数の変化)により記録がなされるものと考えられる。

[評価方法]

11T変調度:

得られた情報記録媒体について、波長780nmの半導体レーザー光を使用し、定線速度1.3m/秒、記録パワー7mWで、EFM信号を基板側からグルーブ上に記録した。記録された信号を0.5mWの半導体レーザー光で再生し、再生信号波形をオシロスコープで観測した。再生したEFM信号を最低基本周波数(196kHz)成分のP-P値を A_{11} 、再生したEFM信号のグランドレベルから最高レベルまでを A_{100} としたとき、11T変調度は、

11T変調度(%) = $A_{11}/A_{100} \times 100$ で与えられる。

11T変調度の好ましい値は60%以上である。

反射率:

未記録部における波長780nmレーザ光の入射光のエネルギーと反射光のエネルギーとを測定し、その比を百分率で求めた。

反射率の好ましい値は70%以上である。

耐久性:

得られた情報記録媒体について、80℃、80%RHの条件で5日間保存し、アーカイバルの11T変調度及び反射率を測定した。

耐久性試験の前後で、11T変調度及び反射率の値の差が小さいことが好ましい。

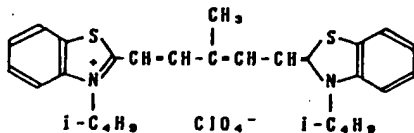
耐光性:

得られた記録済の情報記録媒体について、キセノンランプ光を24時間照射し、CDプレイヤーで再生できるか否かを判定した。

【実施例2】

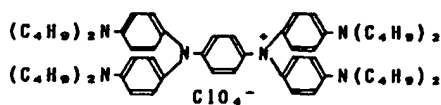
シアニン色素(I-1)の代わりに、前記の一般式(I)で表わされるシアニン系色素(I-1

1)において同様にして情報記録媒体を製造し、得られた情報記録媒体について実施例1における同様にして評価した。それらの結果を第3表に示す。



【比較例2】

ジインモニウム系化合物(Q-10)の代わりに、下記の式で表わされる化合物を0.17g使用した他は、実施例2における同様にして情報記録媒体を製造し、得られた情報記録媒体について実施例1における同様にして評価した。それらの結果を第3表に示す。



第3表

	耐久性試験後		耐久性試験前		耐光性	
	反射率(%)	11T変調度(%)	反射率(%)	11T変調度(%)	再生可能 再生可能	再生不可能 再生不可能
実施例1	70	64	70	63	再生可能	再生不可能
実施例2	72	64	72	50	再生可能	再生不可能
比較例1	70	61	51	測定不能*	再生可能	再生不可能
比較例2	72	64	72	48	再生可能	再生不可能

*: 記録層が結晶化してしまいうために、再生不能であった。

5)を1.7g使用した他は、実施例1における同様にして情報記録媒体を製造し、得られた情報記録媒体について実施例1における同様にして評価した。それらの結果を第3表に示す。

なお、記録済の情報記録媒体の記録層において、記録層はレーザ光の吸収による発熱のため変形が生じていたが除去はされていなかった。すなわち、反射層と記録層との界面に、記録層のへこみによる空間が存在することが確認された。また、記録層と基板との界面において、基板材料、または基板材料と記録層との熔融混合物と考えられるふくらみが、記録層側へ凸状に入り込んでいることが確認された。また、反射層には、変形等の変化は何等認められなかった。これらの記録層の変形と記録層そのものの光学的性質の変化(分解等による光学定数の変化)により記録がなされるものと考えられる。

【比較例1】

シアニン色素(I-1)の代わりに下記の式で表わされる色素を1.7g使用した他は、実施例

第3表の結果から明らかなように、実施例で示される本発明の情報記録媒体は、耐久性試験の前後で反射率及び11T変調度が殆ど変化しておらず耐久性が優れており、また耐光性が優れている。それに対して、比較例の情報記録媒体は、耐久性及び耐光性が劣っている。

【発明の効果】

本発明の情報記録媒体は、情報の再生のために最も一般的に使用されている780nmの波長のレーザ光に対して反射率が高く、耐久性及び耐光性が共に優れているという顕著に優れた効果を奏する情報記録媒体である。

また、本発明の情報記録媒体は、本発明の情報記録媒体の記録方法により情報を記録することによって、上記のような顕著に優れた効果を奏することができる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳 川 泰 男